

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042862
(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.CI. H01M 10/36
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 2000-225467 (71)Applicant : KYOCERA CORP

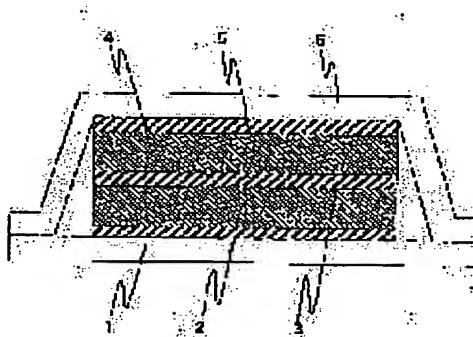
(22)Date of filing : 26.07.2000 (72)Inventor : KANO GENTARO

(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium battery of high performance with excellent heat resistance, disposing an oxide-based inorganic solid electrolyte with lithium ion conductivity between a positive electrode and a negative electrode.

SOLUTION: This lithium battery is formed by disposing the oxide-based inorganic solid electrolyte with lithium ion conductivity between the positive electrode and the negative electrode comprising an active material allowing the reversible occlusion-discharge of lithium ion. In this case, at least one of sulfolane and its derivative is impregnated between active material grain and oxide inorganic solid electrolyte grain.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-42862

(P2002-42862A)

(43)公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 10/36
4/02
4/58

識別記号

F I

H 01 M 10/36
4/02
4/58

テーマード(参考)

A 5 H 0 2 9
B 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願2000-225467(P2000-225467)

(22)出願日

平成12年7月26日 (2000.7.26)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)発明者 狩野 嶽大郎

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK03 AL03 AM12

BJ03 DJ09 EJ11 HJ02

5H050 AA08 AA10 AA12 BA07 BA17

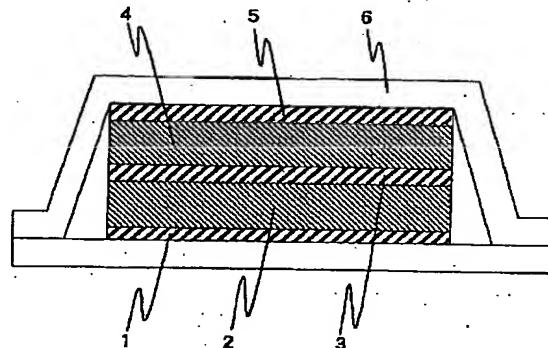
CA07 CA09 CB03 DA18 HA02

(54)【発明の名称】 リチウム電池

(57)【要約】

【課題】正極と負極との間にリチウムイオン伝導性を有する酸化物系無機固体電解質を配設してなるリチウム電池において、高性能で、かつ耐熱性に優れたりチウム電池を提供する。

【解決手段】リチウムイオンの可逆的な吸収放出が可能な活物質からなる正極と負極との間にリチウムイオン伝導性を有する酸化物系無機固体電解質を配設してなるリチウム電池において、前記活物質粒子および酸化物系無機固体電解質粒子の間に、スルホランまたはその誘導体のうち少なくとも1つを含浸させた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンの可逆的な吸収放出が可能な活物質からなる正極と負極との間に、リチウムイオン伝導性を有する酸化物系無機固体電解質からなる固体電解質を配設してなるリチウム電池において、前記活物質および酸化物系無機固体電解質の間隙に、スルホランまたはその誘導体のうち、少なくとも1種を含有させたことを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】前記酸化物系無機固体電解質が、リチウム(Li)、チタン(Ti)、リン(P)および酸素(O)元素を含むリチウムイオン伝導性酸化物結晶である請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】前記正極と負極の活物質が $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$)、 $LiMn_{2-y}Me_yO_4$ (Me=Ni、Cr、Cu、Zn, $0 \leq y \leq 0.6$)、 $Li_4Mn_5O_{12}$ および $Li_4Ti_5O_{12}$ よりなる群から選択される少なくとも1種類からなること特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池に関し、特に正極、負極、および酸化物系無機固体電解質からなるリチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器は小型化、薄型化の傾向が著しく、それら小型電子機器における電力供給源としての電池においても小型化が必然的に望まれている。例えば、コイン型リチウム電池、ポリマー電池などの薄型電池においては、ICカードなどに対する需要が高まりつつある。

【0003】ICカードは通常、その作製時においてラミネート法あるいは射出・押出し成形法によって樹脂を電池の表面に被覆することで、120～130℃という高温が電池および内部の回路基板にかかる。そのために、高温がかかっても電池が損なわれないようにする必要がある。

【0004】しかしながら、従来の有機電解液を用いたリチウム電池は高温下に放置されると様々な不具合が生じる。

【0005】以下、この点を説明するに、かかる有機電解液を用いたリチウム電池においては、正極と負極の間にセパレータを介在させ、有機電解液を含浸させた構造となっている。

【0006】セパレータとしては一般にポリエチレン製またはポリプロピレン製もしくはそれらの組合せの微多孔膜が用いられる。

【0007】また、有機電解液は有機溶媒に溶質を溶解することで得られるが、有機溶媒にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高沸点かつ高誘電率の溶媒の1種または2種以上を混

合した主体となる溶媒に、溶媒の粘度を低下させ導電性を高めるために、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン等の低沸点かつ低粘度の溶媒を1種以上の割合にて添加した多成分系の混合溶媒が用いられる。

【0008】さらにまた、溶質にはリチウム塩が用いられており、代表的なリチウム塩として、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ が一般的に用いられる。

【0009】上記構成のリチウム電池において、120～130℃の高温に曝されると、セパレータが熱軟化による損傷を受け、加えて有機電解液においても、低沸点の溶媒の蒸発、あるいは溶質であるリチウム塩の熱分解が発生し、電池の膨れ、それに伴う電解液の漏れならびに電池性能の劣化などの不具合が発生してした。

【0010】したがって、有機電解液を用いたリチウム電池では使用可能な温度に上限があり、通常60～85℃を限界としている。

【0011】一方、正極、負極の間に高分子固体電解質を介在させた構造の高分子固体電解質電池が提案されている。

【0012】この高分子固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドに代表されるドナー型の極性基を有する高分子に $LiClO_4$ や $LiBF_4$ などのリチウム塩を溶解させたものが挙げられる。

【0013】この高分子固体電解質ではリチウムイオンと相互作用を有する酸素原子の間をリチウムイオンが移動することによってイオン伝導が可能となる。

【0014】上記のような高分子固体電解質電池によれば、セパレータおよび有機溶媒を使用しないため、それらを原因とする電池の不具合は発生しないが、その反面、有機電解液を用いたリチウム電池と同様に、リチウム塩の熱分解により電池性能の劣化が進行するといった課題がある。

【0015】また、高分子固体電解質においては、ポリエーテルの分子運動が室温では十分に活性化されておらず、そのため、60℃以上の温度で分子運動を活性化しないとリチウムイオンの移動が起きにくく、電解質として十分な特性が得られないという課題がある。

【0016】そのため、例えば $LiClO_4$ を溶解させたポリエチレンオキシドからなる高分子固体電解質の室温でのイオン伝導度は $1 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ と低く、有機電解液のイオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ であるのに比べて大幅に劣り、実用化に適していないと言える。

【0017】これに対して、高分子固体電解質に有機電解液を混合したゲル電解質では、有機電解液に匹敵するイオン伝導度を有しており、開発が盛んに行われてい

る。しかしながら、高温放置によって、有機電解液に起因する電池の不具合が発生するといった問題点がある。

【0018】一方、電解質に無機固体電解質を用いたりチウム電池では、正極、負極の間に無機固体電解質を介在させた構造からなっており、セパレータおよび有機電解液を用いていないために、高温に曝された場合においても電池の不具合は起こらない。

【0019】このような固体電解質には、例えば特開平11-7942号公報に開示されるように固体電解質として硫化物ガラスを用いたものがある。これはリチウムイオンのみがイオン伝導に寄与するものであり、高いリチウムイオン伝導度を有するが、その反面、硫化物ガラスは水分や酸素に対する安定性が乏しく、製造コストが上昇する。

【0020】酸化物系無機固体電解質の例としては、特開平5-299101号公報で提案されているように、 $\text{Li}_{1+(4-n)}\text{M}_x\text{T}_{12-x}(\text{PO}_4)_3$ (Mは1価または2価の陽イオン、Mが1価のときn=1、Mが2価のときn=2、xは0.1~0.5) や、特開平10-97811号公報にて提案されているように、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{T}_{12-y}\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (0≤x≤0.4、0<y≤0.6) を挙げることができる。これら酸化物系無機固体電解質は、室温でのリチウムイオン伝導度が $1\times 10^{-4}\sim 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と有機電解液に匹敵する特性を有しており、また、環境に対する安定性が高く、リチウム電池の電解質として期待されている。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記酸化物系無機固体電解質をもちいた電池では、リチウムイオン伝導は正極、負極、および酸化物系無機固体電解質の粒子内部、および粒子同士の接触面でのみ起こるために、リチウムイオン伝導に対する抵抗が大きく、電池の性能としては有機電解液を用いた電池と比較してエネルギー密度、放電電流密度に劣るなどの課題があり、いまだ実用化には至っていない。

【0022】したがって本発明は叙上に鑑みて完成されたものであり、その目的は高性能かつ耐熱性に優れたりチウム電池を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る本発明のリチウム電池は、リチウムイオンの可逆的な吸収放出が可能な活物質からなる正極と負極の間に、リチウムイオン伝導性を有する酸化物系無機固体電解質を配設し、そして、上記活物質および酸化物系無機固体電解質の粒子間に、スルホランまたはその誘導体のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0024】また、請求項2に係る本発明のリチウム電池は、前記酸化物系無機固体電解質がリチウム(Li)、チタン(Ti)、リン(P)、および酸素(O)元素を含むリチウムイオン伝導性酸化物結晶であること

を特徴とする。

【0025】さらにまた、請求項3に係る本発明のリチウム電池は、前記正極および負極の活物質が $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (0≤x≤0.2)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_4$ (Me=Ni、Cr、Cu、Zn、0≤y≤0.4)、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりなる群から選択される少なくとも1種類からなることを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウム電池の実施形態について説明する。図1は本発明に係るリチウム電池の構成例を示す断面図である。

【0027】同図においては、1は正極集電体、2は正極、3は固体電解質、4は負極、5は負極集電体、6は電槽である。

【0028】正極2および負極4に用いる活物質としては、次のような遷移金属酸化物が挙げられる。

【0029】例えば、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物などとそれらの誘導体が挙げられる。

【0030】上記遷移金属酸化物のうち、特に $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (0≤x≤0.2)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_4$ (Me=Ni、Cr、Cu、Zn、0≤y≤0.6)、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりなる群は、充放電中の活物質の体積変化が小さい、結晶系がスピネル系の活物質であり、良好なサイクル特性を示す点で好適である。

【0031】固体電解質3に用いられる酸化物系無機固体電解質には、例えば $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ などの結晶質固体電解質、 $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ や $40\text{Li}_2\text{O}-35\text{B}_2\text{O}_3-25\text{LiNbO}_3$ 、 $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$ などの非晶質固体電解質、あるいは結晶質固体電解質と非晶質固体電解質の混合体もしくは焼成体を挙げることができる。しかし、非晶質で酸化物系の固体電解質は、リチウムイオン伝導度が室温で $1\times 10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度であり、十分に特性を満たす固体電解質は見出されていない。

【0032】これに対して、結晶質の固体電解質は室温でのリチウムイオン伝導度が $1\times 10^{-4}\sim 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と有機電解液に匹敵する特性を有している。

【0033】結晶質で酸化物系の固体電解質の中でも、特にリチウム(Li)、チタン(Ti)、リン(P)および酸素(O)元素を含むリチウムイオン伝導性の結晶質の固体電解質は化学的安定性、イオン伝導性共に優れることから好ましい。

【0034】具体的には $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{T}_{12-x}(\text{PO}_4)_3$ (M=Al、Sc、Y、La)、 $\text{Li}_{1+x}\text{T}_{12-x}(\text{PO}_4)_3$

4) $3, Li_{0.5-3x}R_{0.5+x}TiO_3$ ($R=La, Pr, Nd, Sm$)、 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ 、 $Li_{1+(4-n)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M は1価または2価の陽イオン) などが挙げられる。

【0035】正極2、負極3および固体電解質4の形成方法としては、例えば正極活物質、酸化物系無機固体電解質、負極活物質の粉末を三層に加圧成形または焼成する方法などが挙げられる。

【0036】正極および負極中には電子伝導剤として、導電性酸化物や炭素材料、金属粉を混ぜてもよい。

【0037】導電性酸化物では、例えば $SnO_2, In_2O_3, TiO_{2-x}, ZnO, Fe_3O_4, ReO_3, MoO_2, RuO_2, VO, WO_2$ などが挙げられる。

【0038】炭素材料として、例えばファーネスブラックやアセチレンブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラックと鱗片状や纖維状の天然黒鉛や人造黒鉛などを挙げることができる。

【0039】また、金属粉として、例えば Au や Ag 、 Al 、 Cu 、 Ni 、 Fe などを挙げることができる。

【0040】また、正極活物質、負極活物質、酸化物系無機固体電解質の粒子の焼結の際には、酸化物ガラスを使用してもよい。このような酸化物ガラスとしては、例えばリン酸塩ガラスやホウ酸塩ガラス、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラスを中心とした多成分系酸化物ガラスを挙げることができる。

【0041】正極2、負極3、および固体電解質4に含浸させる有機溶媒としてはスルホラン、または3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランなどのスルホラン誘導体が挙げられる。

【0042】正極、負極、固体電解質の積層体からなる電池では、活物質および酸化物系無機固体電解質の粒子間におけるリチウムイオン伝導に対する抵抗が大きく、放電容量がほとんど得られないのが現状であったが、本発明者は、スルホランまたはその誘導体を上記積層体に含浸させることにより、電池のエネルギー密度、放電電流密度が飛躍的に向上することを見出した。

【0043】この点については、いまだ推論の域を脱しないが、本発明者はスルホランおよびスルホラン誘導体は誘電率が高くイオン伝導性に優れた溶媒であり、これが活物質および酸化物系無機固体電解質の粒子の接触点近傍に存在することで、粒子間のリチウムイオン伝導に対する抵抗が低減されるためと考える。

【0044】また、スルホランは沸点が287°Cと高く、150°C雰囲気下での蒸気圧が14.5 mmHgと低い溶媒である。3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランなどのスルホラン誘導体も同様に高い沸点および低い蒸気圧を有する。加えて、本発明では、熱安定性に劣るリチウム塩を含んでいないため、ICカード成形時などの高温に曝される環境においても、電池の膨れ、漏液、性能の低下といった不具合の発生が抑制さ

れる。

【0045】また、上記溶媒の流動性を抑えるために、有機高分子と共にゲル化したものを使用してもよい。この場合の好適な有機高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどが挙げられる。これらの有機高分子は1種単独を使用しても良く、必要に応じて2種以上を併用しても良い。

【0046】正極集電体1と負極集電体5に用いる金属薄板はステンレス、アルミニウム、ニッケル、銅、コバルト、42アロイ、チタンあるいはアルミニウム合金などの金属材料であればよい。

【0047】また、電槽6としては、例えばアルミニウム箔とポリエチレンとを積層したラミネートフィルムなどが用いられる。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。なお、この実施例は本発明の実施の形態の例示であって、これらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更や改良を加えることは何ら差し支えない。

【0049】【実施例】下記のように、正極、負極および酸化物系無機固体電解質からなる積層体にスルホランを含浸させることにより、本発明のリチウム電池Aを作製した。

【0050】正極および負極活物質である $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ と酸化物ガラスである $50P_2O_5-30PbO-20ZnO$ を重量比9.5:5で乾式混合して混合粉とした。この混合粉100に対して成形助剤のエチルセルロースが重量比で10となるように加え、さらにテレビネオールおよびトルエンを加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーをポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布して乾燥させた後に裁断したものを650°Cにて加熱焼成することで正極および負極成形体を得た。

【0051】また、酸化物系無機固体電解質である $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 0.6$) と酸化物ガラスである $50P_2O_5-30PbO-20ZnO$ を重量比9.0:1.0で乾式混合して混合粉とした。この混合粉100に対して成形助剤のエチルセルロースが重量比で10となるように加え、さらにテレビネオールおよびトルエンを加えて混合し、スラリーを調製した。

【0052】このスラリーを正極および負極成形体上に塗布して貼り合わせた後、600°Cにて加熱焼成することで三層積層体を得た。積層体の厚みは正極および負極が $75 \mu m$ 、酸化物系無機固体電解質が $50 \mu m$ であった。

【0053】上記三層積層体を $15 \times 20 mm$ に裁断した後、正極および負極にニッケル板の集電体を張り付け、真空加熱により脱水処理を施した後、スルホランを

7
含浸させ、発電素子を形成した。

【0054】上記発電素子をアルミニウム-ポリエチレンラミネートフィルムを加熱融着することで電槽を形成した。電槽の寸法は25×30mmとした。

【0055】【比較例1】前記リチウム電池Aと同じ正極および負極の間にセパレータを挟持させた後、有機電解液を含有させたリチウム電池Bを作製した。

【0056】セパレータには厚みが20μm程度のポリエチレン製微多孔膜、有機電解液には、プロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)の混合溶媒(PC:DME=1:1体積比)にLiClO₄を1M/1溶解させたものを使用した。

【0057】【比較例2】前記リチウム電池Aと同じ三層積層体を用い、実施例と同様な構成にするが、スルホランを含有しないリチウム電池Cを作製した。

【0058】これらのリチウム電池A、BおよびCについて充放電測定を行い、放電容量を求めた。

【0059】電池の放電容量は充電終止電圧を2.0V、電流値を100μAとして定電流充電した後、1時間放置して電流値100μAにて0Vまで定電流放電して求めた。その結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

電池名称	放電容量(mAh)
リチウム電池A	4.5
リチウム電池B	5.0
リチウム電池C	動作しない

* 【0061】表1から明らかな通り、正極、負極および固体電解質からなる三層積層体中にスルホランを含浸させたリチウム電池Aは、有機電解液を含浸させたリチウム電池Bとほぼ同等の放電容量が得られており、スルホランを含有していないリチウム電池Bに比べて充放電特性が大きく向上した。

【0062】本発明者は、活物質および酸化物系無機固体電解質の粒子の接触点近傍に、リチウムイオン伝導に寄与し得るスルホランが存在することで、粒子間のリチウムイオン伝導に対する抵抗が低減されたと考える。

【0063】次に、リチウム電池A、BおよびCをそれぞれ150℃雰囲気中に1時間放置し、電池の外観の変化を比較した。

【0064】リチウム電池AおよびBは、充電終止電圧を2.0V、電流値を100μAとして定電流充電を行ったものを使用した。また、リチウム電池Aにおいては、高温放置後の電池を室温にて1時間放冷した後、再度、放電容量を測定した。電池の放電容量は、電流値100μAにて0Vまで定電流放電して求めた。その結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

*

電池名称	外観		放電容量(mAh)
	電池膨れ	漏液	
リチウム電池A	小	なし	4.3
リチウム電池B	大	あり	—
リチウム電池C	なし	—	—

【0066】表2から明らかな通り、正極、負極および酸化物系無機固体電解質からなる三層積層体中にスルホランを含浸させたリチウム電池Aでは、有機電解液を含浸させたリチウム電池Bと比べて高温放置後の電池の漏液はなく、また、電池の膨れもほとんど見られなかつた。加えて、電池性能の低下もほとんど見られなかつた。

【0067】この点について、本発明者はスルホランは沸点が高く、150℃雰囲気下での蒸気圧も低い溶媒であり、加えて熱安定性に劣るリチウム塩を含んでいないため、高温に曝される環境においても、電池の膨れ、漏液、性能の低下といった不具合の発生が抑制されるものと考えられる。

【0068】

【発明の効果】以上の通り、本発明のリチウム電池によれば、リチウムイオンの可逆的な吸収放出が可能な活物質からなる正極と負極との間にリチウムイオン伝導性を有する酸化物系無機固体電解質を配設してなる構成において、前記活物質粒子および酸化物系無機固体電解質粒子の間に、スルホランまたはその誘導体を含むことによって、高性能で、かつ耐熱性に優れたリチウム電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム電池の構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1：正極集電体、2：正極、3：固体電解質、4：負極、5：負極集電体、6：電槽

【図1】

